

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des nitrures ternaires à caractère ionique

DEUXIÈME THÈSE

**Résonance quadripolaire nucléaire de l'azote
Applications en Chimie Minérale**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jean-Pierre MOTTE

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

soutenues le Mars 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. J. AUBRY

Invité : M. A. CHRETIEN

Examineurs : MM. A. HEROLD

C. JANOT

1970

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des nitrures ternaires à caractère ionique

DEUXIÈME THÈSE

Résonance quadripolaire nucléaire de l'azote
Applications en Chimie Minérale

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jean-Pierre MOTTE

Ingénieur des Industries Chimiques
Licencié ès-Sciences Physiques
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

soutenues le Mars 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. J. AUBRY
Invité : M. A. CHRETIEN
Examineurs : MM. A. HEROLD
C. JANOT

1970

N° d'enregistrement au C. N. R. S. : A. O. 3786



ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
 EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
 LEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
 CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{lle} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Indust.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SOHNER	Physique Expérimentale	*GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	DAVOINE	Physique (ENSMIM)
HEROLD	Chimie Minérale Indust.	HORN	Physique (1er Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
*MANGENOT	Botanique		

N Chimie Biologique
 N Mécanique Appliquée
 N Analyse Supérieure
 N Méthodes Mathématiques de la Physique
 N Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM. GUDEFIN	Physique		
VUILLAUME	Psychophysiologie	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
FRENTZ	Biologie Animale	JANOT	Physique P.C. Epinal
MARI	Chimie (ISIN)	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
AUROUZE	Géologie	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
DEVIOT	Physique du Solide	MAINARD	Physique M.P.
FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Chimie P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
VIGNES	Métallurgie	PROTAS	Minéralogie
JURAIN	Géologie C.B.G		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	ROQUES	Chimie Minérale
RIVAIL	Chimie Appliquée (U CES)	FERRIER	Mathématiques
VILLERMAUX	Génie Chimique	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
METCHE	Biochimie appl. (Brasserie)	DEXHEIMER	Botanique
PAIR	Mathématiques Appliquées	CASTRO	Chimie Organique
BAUMANN	Physique 1er Cycle	N.	Mécanique des fluides (ISIN)
DURAND	Physique	N.	Mathématiques
GRANGE	Physique (ISIN)	N.	Mathématiques P.C.
DEPAIX	Probabilités et statist.	N.	Mathématiques C.B.G.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N.	Physiologie Animale
CHAMBON	Exploit. Minière (Mines)	N.	Mathématiques M.P.
HUSSON	Physique (ENSEM)	N.	Chimie Organique
WEISSLINGER	Physique	N.	Chimie (ENSIC)
GERL	Physique (ENSEM)	N.	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -

A MON MAITRE, Monsieur le Professeur J. AUBRY

Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A MON FILS

AVANT - PROPOS

Ces recherches que nous nous proposons de décrire ont été effectuées dans le Laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, sous la direction de Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy.

Il nous est particulièrement agréable d'assurer notre Maître de notre profonde reconnaissance pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir. Ses conseils de tous ordres qu'il nous a toujours largement prodigués, l'intérêt bienveillant qu'il n'a jamais cessé de manifester à notre égard, nous ont profondément touché et encouragé.

Nous sommes heureux d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. CHRETIEN pour la sollicitude qu'il nous a témoignée en acceptant de nous parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique et pour l'honneur qu'il nous a fait de s'intéresser à nos recherches et de juger notre travail.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur A. HEROLD de l'amabilité avec laquelle il a bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.

Nous remercions Monsieur le Professeur C. JANOT de l'aide qu'il nous a obligeamment accordée en nous recevant dans son laboratoire et en nous permettant d'utiliser les techniques de la spectrométrie Mössbauer. Nous sommes particulièrement sensible à sa présence dans notre jury.

Nous prions Monsieur le Professeur J. BASTIC, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, de croire à notre sincère gratitude pour les facilités dont l'Ecole nous a fait bénéficier au cours de notre travail.

Que Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique trouve ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour nous avoir accepté dans cette communauté.

Nous ne saurions passer sous silence l'aide et les conseils que nous ont apportés nos camarades de laboratoire : C. GLEITZER, Maître de recherches au C.N.R.S., F. JEANNOT, Ingénieur C.N.R.S., P. BOURRET, O. EVRARD et R. STREIFF, Maîtres-assistants à la Faculté des Sciences de Nancy et M. FROMONT, Ingénieur E.N.S.I.C., à qui nous devons beaucoup du présent travail.

Nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades de travail et de l'esprit d'entraide amicale qui régnait parmi nous.

Nous remercions enfin pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée les collaborateurs techniques du laboratoire, le personnel des ateliers de l'E.N.S.I.C. et le Secrétariat du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique à l'ENSMIM qui a participé à l'impression de ce mémoire.

INTRODUCTION

Les nitrures métalliques binaires peuvent être classés en trois groupes : (Masdupuy (1)) :

- nitrures interstitiels
- nitrures covalents
- nitrures ioniques

1 - Nitrures interstitiels

Les nitrures que donnent de nombreux métaux de transition sont des composés interstitiels dans lesquels les atomes d'azote occupent les intervalles laissés libres par les atomes métalliques, l'arrangement de ces derniers étant très approximativement le même que dans le métal pur. C'est le cas des nitrures de fer : phases Fe_2N , ..., Fe_4N . Ils sont sensibles à la pyrolyse, l'azote du composé s'échappant sous forme moléculaire (300°C).

Ils ne sont pas hydrolysables et leurs propriétés physiques sont voisines de celles des alliages. C'est ainsi que leur conductivité électrique à la température ordinaire est du même ordre de grandeur que celle du métal correspondant.

2 - Nitrures covalents

Les nitrures d'aluminium, de gallium et d'indium notamment, sont des composés covalents ayant la structure cristalline de la wurtzite. Chimiquement peu actifs, ils résistent à la pyrolyse au delà de 1000°C ; enfin, l'eau ne les décompose qu'à chaud avec formation d'ammoniac.

3 - Nitrures ioniques

Le nitrure de lithium ainsi que ceux des métaux alcalino-terreux se distinguent nettement des précédents par la facilité avec laquelle ils peuvent être hydrolysés avec libération d'ammoniac. Leur structure cristalline ainsi que leur conductivité ionique permettent d'affirmer leur caractère salin, c'est-à-dire l'existence, dans ces composés, de l'ion (N^{3-}).

Juza a montré que le lithium formait avec de nombreux métaux des nitrures ternaires tels Li_3TiN_3 , Li_7MnN_4 , Li_9CrN_5 qui conservent le caractère salin du nitrure de lithium.

D'après cet auteur, ces composés montrent une composition électrovalente, de hauts points de fusion et une facile hydrolyse indiquant une structure à caractère ionique prépondérant. En outre, les métaux de transition y présentent des degrés d'oxydation (en regard de l'azote) inconnus dans leurs nitrures binaires.

L'objet initial de notre travail était la préparation de nitrures ternaires analogues avec le calcium.

Cette étude faisait suite à celle de FROMONT effectuée sur le nitrure ternaire de lithium et fer : Li_3FeN_2 .

Nous avons d'abord entrepris l'étude des réactions entre le nitrure de calcium et le fer.

La spectrométrie Mössbauer nous a permis une étude comparative des nitrures ternaires contenant du fer, ce qui nous a amené à reprendre le travail de FROMONT et à préciser la nature du nitrure ternaire de lithium et fer.

Nous avons enfin étudié les réactions du nitrure de calcium avec quelques autres métaux voisins du fer et tenté de généraliser, à l'ensemble des nitrures ternaires à caractère ionique, les observations faites sur le nitrure ternaire de lithium et fer.

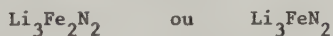
CHAPITRE I

ETUDE DE Li_3FeN_2

HISTORIQUE

L'existence d'une réaction entre le nitrure de lithium et le fer sous atmosphère d'azote, a été découverte par L. Duparc, P. Wenger et C. Urfer (2) puis étudiée par W. Frankenburger, L. Andrüssow et F. Durr (3).

L'observation de départ était la fixation d'azote par le fer en présence de nitrure de lithium. La formule stoechiométrique attribuée au composé était, suivant les auteurs :



Depuis cette date, le nitrure ternaire de lithium et de fer a été observé par des auteurs qui manipulaient le nitrure de lithium dans des récipients en fer : R. Juza (4), H. Hung Kei (5), R.A. Bolschakov (6).

Fromont (7) confirme la formule Li_3FeN_2 et la nature saline du composé mais il signale la présence d'azote moléculaire dans la phase gazeuse d'hydrolyse du nitrure (8 % de l'azote). Nous avons poursuivi son étude en déterminant la structure cristallographique et les propriétés magnétiques de ce composé.

I_A - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les nitrures ternaires à base de lithium de formule générale $(\text{Li}, \text{Me})_2\text{N}$ présentent pour la plupart, une structure cubique isotype de celle de l'oxyde de lithium Li_2O (structure anti-fluorine).

Les atomes d'azote constituent un réseau cubique à faces centrées à l'intérieur duquel lithium et métal se répartissent dans les sites tétraédriques (8) (figure 1).

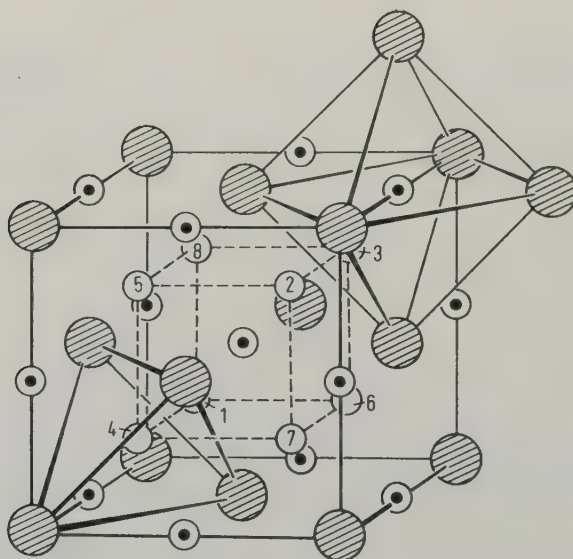
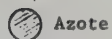


FIGURE 1

Structure de base des nitrures ternaires de lithium : $(\text{Li}, \text{Me})_2\text{N}$.



C'est le cas des nitrures préparés par Juza et ses collaborateurs :

- du type LiMeN	avec	Mg, Zn	(9)
- du type Li_3MeN_2	"	Al, Ca	(10)
- du type Li_5MeN_3	"	Si, Ti, Ge	(11)
- du type Li_7MeN_4	"	Mn, V, Nb, Ta	(12) (13)
- du type Li_9MeN_5	"	Cr, Mo, W	(14)

Seuls font exception,

- LiCaN (15)
- LiBeN (16)
- Li_3BN_2 (17) et Li_3FeN_2

Pour les trois premiers, le fait que les ions métalliques ne puissent occuper les sites tétraédriques dans la structure du type Li_2O s'explique par la taille des ions :

Ca^{2+}	(0,99 Å)
Be^{2+}	(0,35 Å)
B^{3+}	(0,23 Å)

alors que les rayons ioniques des métaux conduisant à cette structure sont compris entre 0,42 Å (Si^{4+}) et 0,74 Å (Zn^{2+}). Par contre, la taille de l'ion Fe^{3+} (0,64 Å), très proche de celle de l'ion Ca^{3+} (0,62 Å), devrait permettre cette structure.

Nous avons pu déduire la structure cristallographique de Li_3FeN_2 par comparaison des diagrammes de poudre de ce composé et du nitrure ternaire de lithium et vanadium Li_7VN_4 ($a = 9.60$ Å) (figure 2).

Le triplet le plus intense du diagramme de Li_3FeN_2 est identifié comme la décomposition de la réflexion la plus intense dans le diagramme de Li_7VN_4 due à une déformation orthorhombique du réseau cubique initial. Cette déformation affecte très peu le paramètre cristallin dans les trois directions conduisant aux valeurs :

a	= 9,63 Å
b	= 9,57 Å
c	= 9,71 Å

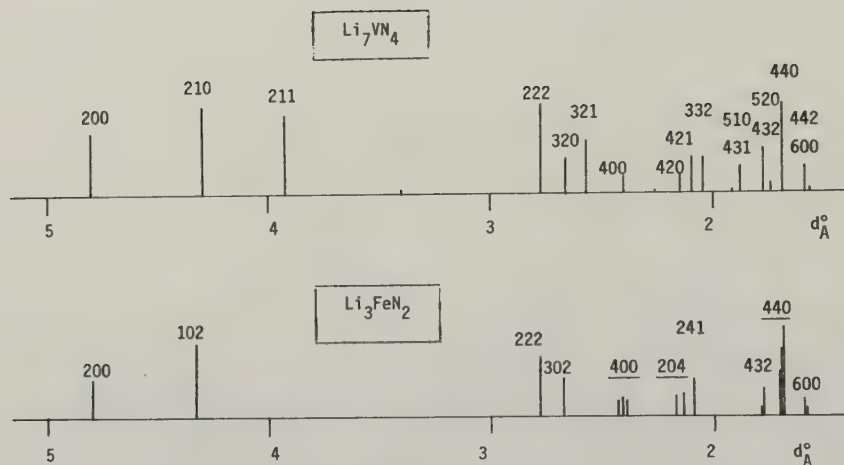


FIGURE 2

Diagrammes de poudre de : Li_7VN_4 et Li_3FeN_2

La densité calculée pour cette maille (avec $Z = 16$) est : $d = 3.10$.

La densité mesurée est : $d = (3,05 \pm 0,05)$.

L'analogie existant entre les diagrammes de poudre nous permet d'avancer que la structure du nitrure ternaire de lithium et fer doit dériver de celle du nitrure ternaire de lithium et vanadium (*figure 3*).

Les atomes de fer doivent occuper des sites d'environnement tétraédrique d'atomes d'azote.

La déformation orthorhombique peut être due à ce que les atomes de fer se substituent à deux fois plus d'atomes de lithium que les atomes de vanadium et augmentent les contraintes du réseau (à Li_7VN_4 correspond $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{N}_4$).

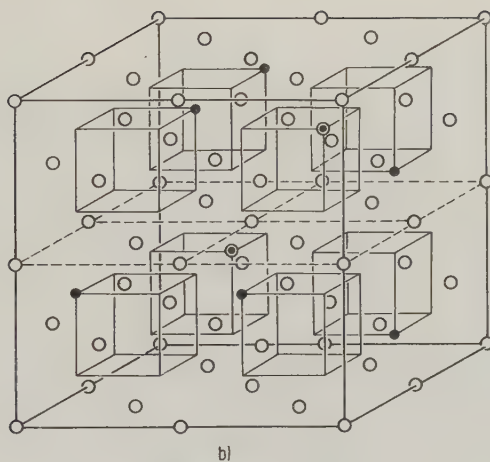


FIGURE 3

Structure de : Li_7VN_4 ● & ○ : Vanadium

Diagramme de poudre de Li_3FeN_2

N° Raie	Intensité	h k l	d exp.	d cal.
1	4.2	200	4.80	4.815
2	8.2	102	4.33	4.335
3	6.8	222	2.775	2.782
4	4.2	302	2.675	2.678
5	1.6	004	2.428	2.427
6	2	400	2.406	2.407
7	1.8	040	2.387	2.392
8	2.2	204	2.169	2.168
9	2.5	240	2.139	2.143
10	4.1	241	2.091	2.092
11	0.9	502	1.793	1.790
12	3	432-342	1.787	1.787-1.784
13	5	404	1.711	1.709
14	7.5	044	1.704	1.704
15	10	440	1.697	1.697
16	1.8	600	1.606	1.605
17	0.9	106	1.599	1.596

Fromont indique que les mélanges réactionnels $\frac{\text{Li}_3\text{N}}{\text{Fe}} > 1,2$ (en moles) conduisent à un produit non ferromagnétique.

Le nitrure ternaire préparé à partir d'un mélange $\frac{\text{Li}_3\text{N}}{\text{Fe}} \approx 1,3$ ne révèle pas à l'analyse radiocristallographique, la présence de fer métallique résiduel.

L'analyse chimique montre un excès de nitrure de lithium, sans que l'on décèle après l'hydrolyse la présence de fer métallique.

Ce dernier n'est mis en évidence que par des mesures magnétiques

- à température ambiante, le mélange présente une susceptibilité magnétique (χ) décroissante et une aimantation ($\chi.H$) croissante en fonction du champ d'excitation mais la spectrométrie Mössbauer précise le caractère non magnétiquement ordonné (Ferro-, Ferri- ou Antiferro-magnétique) de la phase ternaire. Ces propriétés doivent être dues à des traces de fer métallique dispersé dans la phase paramagnétique.

La quantité de fer résiduel peut être déterminée par extrapolation à champ nul du rapport des forces magnétiques subies par le mélange et par un échantillon de fer métallique de masse connue (les grains de fer les plus petits étant superparamagnétiques, une faible partie du fer peut échapper à cette détermination).

Nous trouvons 0,04 % de fer résiduel en présence de Li_3FeN_2 .

La susceptibilité paramagnétique de Li_3FeN_2 pur a pu être alors déterminée de la température ambiante à celle de l'air liquide en corrigeant la susceptibilité apparente de celle du fer métallique résiduel.

Nous avons porté dans le tableau suivant les valeurs de la susceptibilité apparente χ_a et de la susceptibilité molaire χ_m , corrigée du diamagnétisme sous-jacent des ions.

(L'incertitude importante sur la détermination de χ_m provient de l'évaluation de la quantité de fer métallique dans le mélange).

T°K	$\chi_a \times 10^6$	$\chi_m \times 10^6$	$1/\chi_m$
303,1	1617	761 ± 121	1314 (1134 - 1560)
283,3	1658	800 ± 121	1250
262	1700	839 ± 121	1192
240,5	1769	902 ± 121	1109
217	1830	958 ± 121	1043
192	1910	1030 ± 121	971
164	2010	1122 ± 121	892
132	2136	1237 ± 121	808,5
93,3	2320	1404 ± 121	712 (655 - 780)

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire suit assez bien une loi de Curie-Weiss qui peut être représentée par :

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{0,347} + 430 \quad (\text{figure 4})$$

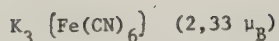
La constante de Curie est liée au moment de l'atome gramme de fer par la relation :

$$M = 2,83 \sqrt{C}_{\text{at.gr.}} \quad \text{avec ici} \quad C = 0,347 \text{ (compris entre 0,269 et 0,435)}$$

d'où

$$\underline{M_{\text{Fe}} = (1,67 \pm 0,2) \mu_B}$$

Cette faible valeur du moment magnétique pour du fer trivalent ne se rencontre qu'avec les composés de coordination et est à rapprocher du moment magnétique du fer dans le complexe :



En effet, le fer trivalent est caractérisé par une configuration $3d^5$. Dans le cas de l'ion libre, les orbitales $3d$ sont dégénérées : les 5 électrons se répartissent uniformément entre ces orbitales conduisant à un moment magnétique de $\sqrt{5(5+2)}$ soit $5,93 \mu_B$ en l'absence de contribution orbitale.

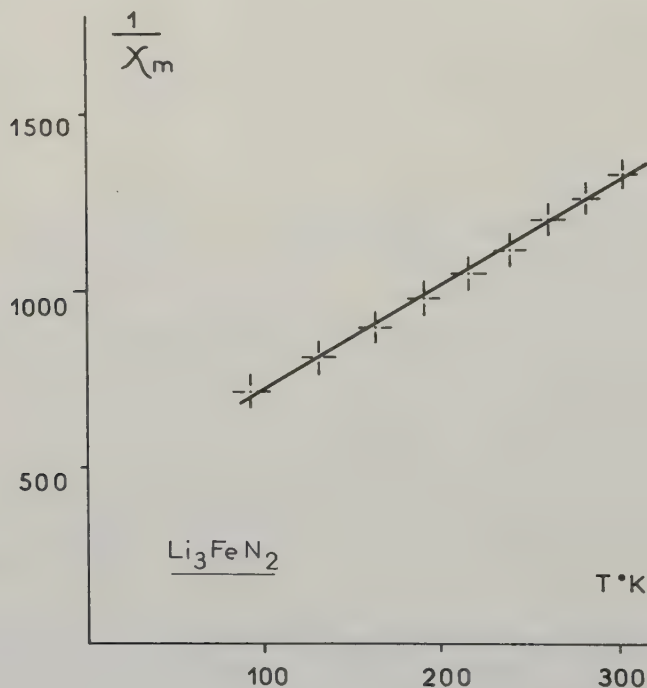


FIGURE 4

Variation, en fonction de la température, de l'inverse de la susceptibilité molaire de Li_3FeN_2 .

Dans le complexe, les niveaux $3d$ ne sont plus dégénérés. Sous l'influence du champ électrique créé par les ions associés au fer, les niveaux $3d$ se séparent en deux groupes :

- un niveau triplet t_{2g} qui comprend les orbitales :

$$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$$

- un niveau doublet e_g qui comprend deux orbitales :

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$$

Ces deux niveaux présentent une énergie différente pour une coordination octaédrique et pour une coordination tétraédrique (ou cubique) (figure 5).

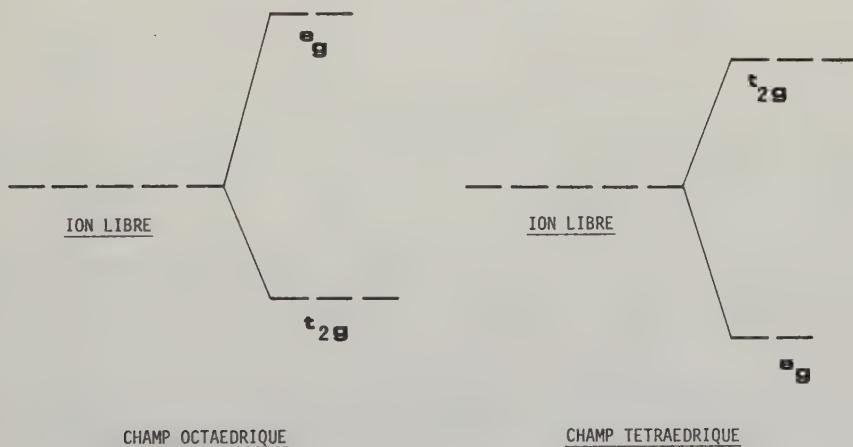


FIGURE 5

Séparation des orbitales d par le champ cristallin.

Sous l'influence d'un fort champ cristallin, la différence d'énergie entre les niveaux doublet et triplet devient supérieure aux répulsions interélectroniques qui se manifestent pour appairer deux électrons.

Les électrons remplissent les orbitales inférieures en premier conduisant à une répartition ne comportant plus qu'un seul électron célibataire, le moment magnétique théorique en l'absence de contribution orbitale est alors de $\sqrt{3}$ soit $1,73 \mu_B$.

Les deux orbitales 3d vides peuvent accepter des électrons de même que les orbitales 4s et 4p d'énergies voisines.

L'hybridation de ces orbitales conduit à la structure $d^2 sp^3$ octaédrique dans le cas du complexe : $K_3[Fe(CN)_6]$.

Nous constatons que le champ électrique créé par les anions N^{3-} doit être de l'ordre de grandeur de celui dû aux anions cyanures $(CN)^-$:

les coordinats N^{3-} et $(CN)^-$ sont de force équivalente. Dans le nitrure ternaire de lithium et fer, la configuration électronique du fer est pour un environnement tétraédrique :



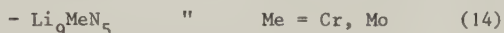
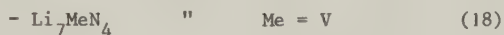
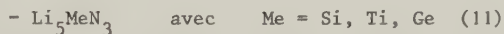
La structure du nitrure ternaire de lithium et fer Li_3FeN_2 résulte de l'établissement de liaisons de coordinance à l'intérieur du cristal entre l'ion Fe^{3+} et son entourage d'ions N^{3-} .

Ceci est obtenu par délocalisation d'électrons de l'azote sur les orbitales 4s et 4p du fer (pour un environnement tétraédrique du métal).

Cette délocalisation, qui tend à annuler les charges électriques de l'ion central et des anions coordonnés, peut expliquer la formation d'azote moléculaire à l'hydrolyse du nitrure ternaire.

I_C - REACTION AVEC L'OXYDE DE LITHIUM

Juza a mis en évidence des solubilités partielles ou totales de l'oxyde de lithium Li_2O dans les nitrures ternaires :



Le nitrure et l'oxyde dissous forment une solution solide du type $(\text{Li}_5\text{SiN}_3, x \text{Li}_2\text{O})$.

La symétrie cubique est conservée dans le réseau cristallin dont le paramètre décroît en fonction de la quantité d'oxyde dissous.

Ceci s'explique par l'isotypie des réseaux cristallins de l'oxyde et des nitrures ternaires et par les tailles voisines de l'ion N^{3-} (1.71 Å) et de l'ion O^{2-} (1.32 Å).

Nous avons cherché à mettre en évidence une possible miscibilité de Li_2O avec Li_3FeN_2 .

- sous atmosphère d'azote, l'oxyde réagit avec le nitrure ternaire à partir de 700°C. Cette réaction se traduit par une augmentation de la pression d'azote dans le réacteur et l'apparition de fer métallique à côté d'une nouvelle phase.

Il se forme une solution solide entre le nitrure ternaire et l'oxyde : le spectre de diffraction des rayons X du nitrure ternaire se déforme d'une manière continue en fonction de la proportion d'oxyde réagissant jusqu'à une limite de l'ordre de 0,3 Li_2O pour 1 Li_3FeN_2 . Au-delà, l'excès d'oxyde de lithium ne réagit plus avec la phase limite quaternaire (oxynitrure de lithium et de fer).

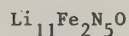
Nous nous sommes uniquement attaché à l'étude de la phase limite.

Elle s'hydrolyse totalement à la température ordinaire avec apparition, dans la phase gazeuse, de gaz ammoniac et d'azote moléculaire mais pas d'oxygène.

- Le dosage des éléments (fer combiné, azote ammoniacal) montre une augmentation du rapport NH_3/Fe dans cette phase et conduit à la formule :

$$(\text{Li}_3\text{N}, (1-x) \text{FeN}, y\text{Li}_2\text{O}) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 1-x \neq \frac{2}{3} \\ y \neq \frac{1}{3} \end{cases}$$

soit :



	Li_3FeN_2	$\text{Li}_{11}\text{Fe}_2\text{N}_5\text{O}$
$\frac{\text{NH}_3}{\text{Fe}}$	1,84	2,26
$\frac{\text{NH}_3}{\text{N}_{\text{total}}}$	92 %	91 %

La réaction entre l'oxyde et le nitrure ternaire correspond à une substitution partielle par l'oxyde de lithium du fer et de l'azote qui lui est affecté.

La diagramme de poudre de la phase limite présente des analogies avec celui du nitrure ternaire mais la structure cristallographique n'a pu être établie.

Diagramme de poudre de la phase : $\text{Li}_{11}\text{Fe}_2\text{N}_5\text{O}$

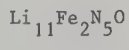
N° Raie	Intensité *	D (Å)
1	FF	5.33
2	F	3.785
3	F	2.76
4	m	2.675
5	m	2.385
6	m	2.17
7	ff	2.016
8	ff	1.889
9	m	1.775
10	FF	1.688
11	f	1.4805
12	f	1.4405
13	m	1.377

* FF : très forte f : faible
 F : forte ff : très faible
 m : moyenne

Le nitrure ternaire de lithium et fer se comporte vis-à-vis de l'oxyde de lithium différemment des nitrures ternaires étudiés par Juza et ses collaborateurs.

La réaction conduit à la formation d'une solution solide de substitution par l'oxyde de lithium du fer et de l'azote qui lui est affecté.

La solution solide limite correspond approximativement à la composition :



CONCLUSION

Le nitrure ternaire de lithium et fer Li_3FeN_2 semble présenter une déformation de la structure générale des nitrures ternaires de lithium, structure dérivant de celle de l'oxyde de lithium :

- les atomes de fer et de lithium doivent occuper les sites tétraédriques à l'intérieur du réseau cubique à faces centrées idéal constitué par les atomes d'azote.

Les propriétés magnétiques de ce composé montrent l'existence d'un fort champ cristallin au niveau des atomes de fer. L'établissement de liaisons de coordinance, entre le fer et son entourage d'anions nitrures (N^{3-}), peut expliquer la formation d'azote moléculaire à l'hydrolyse du nitrure ternaire.

CHAPITRE II

REACTIONS DU NITRURE DE CALCIUM SUR LE FER METALLIQUE

La synthèse de nitrures ternaires de métaux alcalino-terreux et de métaux de transition n'a fait jusqu'ici l'objet que d'un seul travail.

Patterson et Ward (19) se sont intéressés aux réactions des nitrures de baryum et strontium avec les métaux lourds (Mo, W, Re, Os) mettant en évidence des combinaisons ternaires où le métal est au degré d'oxydation 6 ($\text{Sr}_{27}\text{Re}_5\text{N}_{28}$) et d'autres où il est au degré d'oxydation 4 ($\text{Ba}_9\text{Os}_3\text{N}_{10}$) alors que les nitrures ternaires de lithium ne présentent que le degré d'oxydation maximal du métal de transition.

L'étude du système nitrure de calcium-fer nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux phases ternaires nouvelles (20).

II_A - SYNTHESE DE $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$

Ce premier composé est obtenu par réaction de nitrure de calcium sur le fer métallique pulvérulent sous atmosphère d'azote. Les essais de synthèse, à partir d'un mélange de nitrure de calcium et de nitrures de fer, se sont révélés infructueux. En effet, il n'y a pas réaction du nitrure de calcium avec les nitrures de fer dans le domaine de stabilité de ceux-ci, c'est-à-dire aux

températures inférieures à 650°C environ. Au-dessus de cette température, les nitrures se dissocient en azote et fer métal.

La réaction du nitrure de calcium sur le fer, sous atmosphère d'azote, débute vers 800°C. Elle se fait avec fixation d'azote et apparition d'une nouvelle phase dans le produit de réaction. La réaction est suivie par mesure manométrique de la pression d'azote dans l'enceinte réactionnelle, et par analyse radiocristallographique du produit final.

La vitesse de la réaction croît avec la température et avec la teneur en fer du mélange initial. Cependant la réaction reste lente. Ainsi, à 900°C pour un mélange de composition initiale correspondant à la stoechiométrie du composé ternaire (rapport $\text{Ca}_3\text{N}_2/\text{Fe}$ égal à $\frac{7}{3}$), il faut plus de 24 heures pour que tout le nitrure de calcium ait réagi. La réaction n'est pas totale car, même après des temps de réaction plus longs et quelles que soient les compositions initiales, il reste toujours des traces de fer métallique dans le produit final.

La formule du nitrure ternaire obtenu a été déterminée :

- par analyse radiocristallographique à partir des rapports de synthèse $\text{Ca}_3\text{N}_2/\text{Fe}$ initiaux
- par estimation manométrique de la quantité d'azote fixée au cours de la réaction
- par dosage des éléments (fer combiné, azote, calcium) dans le produit final.

Ces déterminations complémentaires sont indispensables pour aboutir à la formule de la phase nouvelle, à cause de différents phénomènes perturbant la synthèse de celle-ci.

1 - La nitruure de calcium, ayant aux températures de réaction une forte tension de vapeur, se sublime et les rapports $\text{Ca}_3\text{N}_2/\text{Fe}$ dans les produits finaux sont différents de ceux des mélanges initiaux.

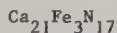
2 - Ces vapeurs de nitruure de calcium réduisent la silice du tube réactionnel avec libération d'azote. Il faut donc, dans la détermination des quantités d'azote fixé au cours de la synthèse, apporter une correction relative à ce terme. De même, il y a réaction avec des tubes réactionnels métalliques.

3 - La présence de traces de fer, n'ayant pas réagi dans le produit final, oblige à procéder à sa séparation au cours du dosage de ces éléments.

Ce nitruure ternaire subit à froid une hydrolyse vive et totale, l'azote combiné se retrouve sous forme d'ammoniac et d'azote moléculaire (environ 10 % de l'azote total). Une analyse chromatographique de la phase gazeuse d'hydrolyse met en évidence la présence d'azote moléculaire. Ceci nous a amené à déterminer l'azote par deux méthodes :

- par la méthode de Kjeldhal pour l'azote ammoniacal
- par la méthode de Dumas pour l'azote total.

L'ensemble de ces déterminations nous permet de proposer pour la phase mise en évidence au cours de la réaction du nitruure de calcium sur le fer, la formule :



soit sous forme dualistique ($7\text{Ca}_3\text{N}_2, 3\text{FeN}$). Le dosage chimique des éléments conduit aux résultats suivants :

Elément: % en masse	Ca	Fe	N
calculé $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$	67,5	13.4	19.1
trouvé	67	13.2	18.2 (Dumas) 17 (Kjeldahl)

Dans ce composé de couleur brune, le fer est au degré d'oxydation III comme dans le nitrure ternaire de lithium et fer. Ce degré d'oxydation n'est pas atteint dans les nitrures binaires.

L'étude radiocristallographique révèle une structure à faible symétrie ce qui semble être le cas de la plupart des nitrures ternaires à base d'alcalino-terreux.

Le spectre de diffraction obtenu par enregistrement photographique en montage Seeman-Bohlin (K_{α} Co) peut être indexé à partir d'une maille monoclinique de paramètres * :

$$\begin{array}{lll} a = 6.2081 \text{ \AA} & b = 18.7425 \text{ \AA} & c = 6.1030 \text{ \AA} \\ \alpha = 90^{\circ} & \beta = 90^{\circ} & \gamma = 95^{\circ}1793 \end{array}$$

La densité calculée pour cette maille (avec $Z = 1$) est : $d = 2.93$.
La densité mesurée est : $2,95 \pm 0,05$.

Diagramme de poudre de : $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$

N°	Intensité	d exp.	h k l	d cal.
1	f	6,103	0 0 1	6,103
2	F	4,037	1 2 1	4,037
3	ff	3,111	0 6 0	3,111
4	f	3,051	0 0 2	3,051
5	m	3,017	2 2 0	3,017
6	m	2,698	2 1 1	2,697
7	m	2,657	1 2 2	2,655
8	FF	2,474	2 4 0	2,476
9	F	2,181	0 8 1	2,179
10	m	2,014	1 6 2	2,015
11	ff	1,937	2 7 0	1,935
12	m	1,922	2 4 2	1,923
13	ff	1,906	3 3 0	1,906
14	f	1,824	3 4 0	1,825
15	m	1,799	2 9 0	1,799
16	f	1,5257	0 0 4	1,5258
17	f	1,5223	2 6 3	1,5236
18	f	1,4850	4 3 1	1,4866
19	f	1,4550	2 9 2	1,4545
20	f	1,4060	2 8 3	1,4073
21	f	1,3445	3 6 3	1,3457

* Nous tenons à remercier Monsieur D. TAUPIN, de la Faculté des Sciences d'Orsay pour l'obligeance avec laquelle il a bien voulu appliquer à notre problème sa méthode automatique d'indexation des diagrammes de poudre.

Nous avons cherché à effectuer des mesures magnétiques sur ce composé. La difficulté provient de la présence continue à côté de la phase ternaire de fer métallique résiduel (environ 2 % en masse).

Nous n'avons trouvé aucun procédé permettant de séparer les deux phases. Nous avons pensé nitrurer ce fer par l'ammoniac vers 400°C pour former la phase binaire Fe_2N paramagnétique. A cette température, le fer pulvérulent est nitruré en totalité en une dizaine d'heures et l'ammoniac ne réagit pas encore sur le nitrure de calcium.

L'analyse radiocristallographique du nitrure ternaire après traitement thermique sous ammoniac pendant plus de 48 heures ne montre aucune nitruration du fer résiduel.

Cela semble indiquer que le fer résiduel est constitué de particules enrobées dans le nitrure ternaire qui les soustrait aussi bien à l'action du nitrure de calcium en excès qu'à l'action de l'ammoniac.

II_B - REACTION DE $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ SUR LE FER

La phase ternaire $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ est la seule ainsi mise en évidence en faisant réagir des mélanges Ca_3N_2 -Fe en proportions quelconques avec des durées de traitement de l'ordre de 24 heures.

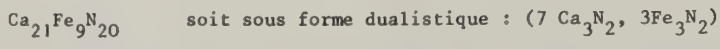
Au-delà de ce temps, à des températures supérieures à 900°C, on note l'apparition, à côté du composé $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$, d'une nouvelle phase ternaire pour des mélanges réactionnels comportant un excès de fer (rapport molaire : calcium/fer < 7).

La vitesse de formation de cette nouvelle phase est notablement plus faible que celle de $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$: à 930°C pour un mélange de composition initiale voisin de la stoechiométrie du composé ternaire (rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Fe}}$ de l'ordre de 2), il faut plus de 5 jours de traitement avant de noter la disparition de $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$.

Le produit final de réaction contient toujours du fer métallique résiduel et de l'oxyde de calcium.

Le dégazage des tubes réactionnels pour des durées prolongées de traitement explique la présence de ce dernier.

L'ensemble des déterminations (analyse radiocristallographique, dosage des éléments) et la mise en évidence d'un composé analogue existant entre le calcium et le zinc nous permettent de proposer la formule :



Dans ce nitrure de couleur noire, le fer est au degré d'oxydation II. Comme le précédent, il subit à froid une hydrolyse vive avec formation d'ammoniac et d'azote moléculaire (l'azote du composé apparaissant sous la forme ammoniacale dans une proportion de l'ordre de 95 %).

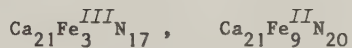
Le spectre de diffraction des rayons X révèle une structure à faible symétrie.

Diagramme de poudre de : $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_9\text{N}_{20}$

N°	Intensité	d (Å)	N°	Intensité	d(Å)
1	f	5.18	12	f	2.135
2	m	4.38	13	ff	2.082
3	m	4.00	14	m	2.045
4	ff	3.38	15	f	1.7889
5	f	2.97	16	f	1.7455
6	m	2.93	17	ff	1.6590
7	FF	2.759	18	ff	1.6146
8	F	2.631	19	m	1.5745
9	ff	2.607	20	f	1.4755
10	F	2.589	21	f	1.4612
11	FF	2.470	22	f	1.4270

CONCLUSION

La réaction du nitrure de calcium sur le fer métallique sous atmosphère d'azote conduit à la formation de deux nitrures ternaires correspondant aux degrés d'oxydation III et II du fer et auxquels nous pouvons attribuer les formules :



Cette propriété de présenter plusieurs degrés d'oxydation du métal associé, semble particulière aux nitrures ternaires des métaux alcalino-terreux alors que les nitrures ternaires de lithium ne présentent que le degré d'oxydation maximal du métal.

CHAPITRE III

ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER DES NITRURES TERNAIRES DE LITHIUM ET FER ET DE CALCIUM ET FER

La spectrométrie Mössbauer (21) fournit des renseignements, d'une part sur le caractère des liaisons contractées par l'atome de fer dans le cristal, d'autre part sur la symétrie de son environnement.

Les spectres ont été réalisés sur un appareil à accélération constante à partir d'une source de ^{57}Co diffusée dans une matrice d'acier.

A température ordinaire, le spectre de chacun des nitrures est un doublet (*figure 6*). L'assymétrie observée sur le spectre de la phase $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ est due à la présence de traces de fer métallique.

L'analyse des spectres donne les résultats suivants :

	δ - Déplacement isomé- rique (mm/s).	ΔE_q - Effet quadripolaire (mm/s)
Li_3FeN_2	$+ 0,05 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,04$
$\text{Li}_{11}\text{Fe}_2\text{N}_{50}$	$+ 0,08 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,04$
$\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$	$- 0,40 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,04$
$\text{Ca}_{21}\text{Fe}_9\text{N}_{20}$	$- 0,10 \pm 0,03$	$2,22 \pm 0,04$

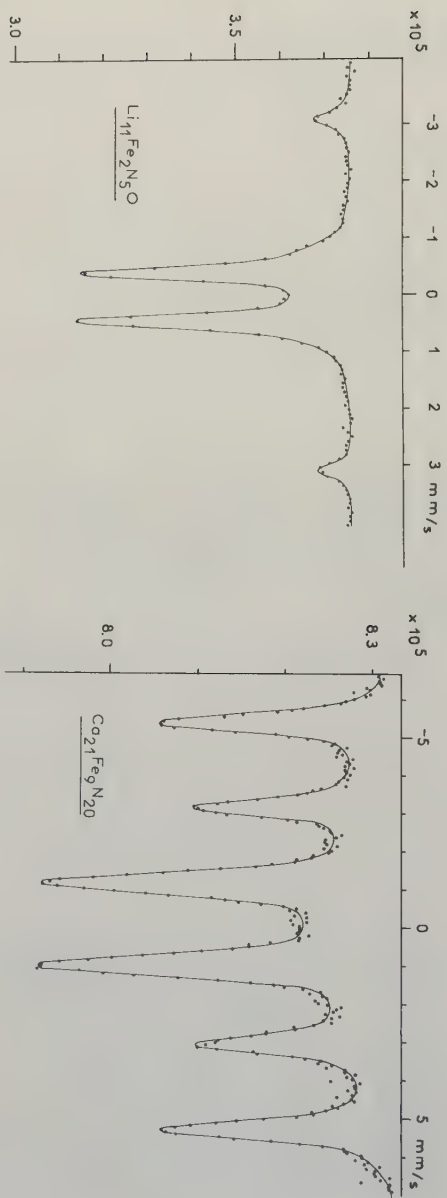
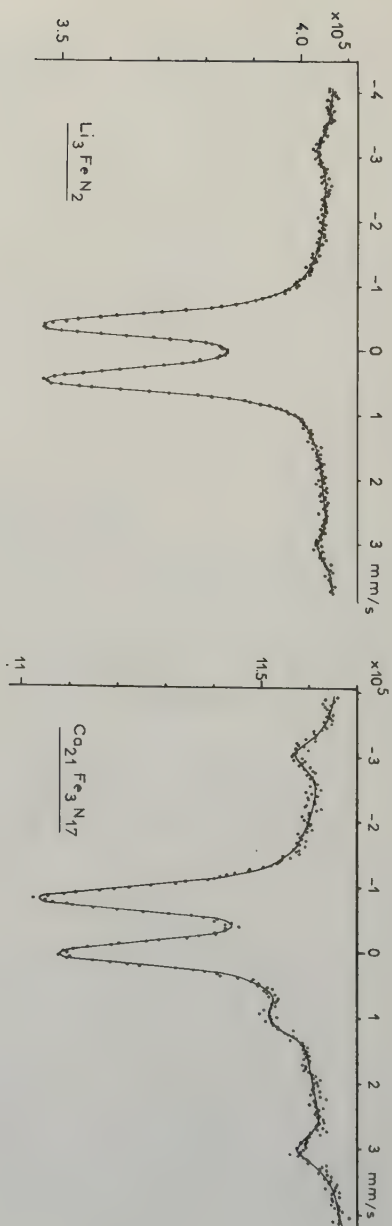


FIGURE 6

Spectres Mössbauer des nitrures ternaires à la température ambiante.

Pour chacun des spectres, la largeur des pics à mi-hauteur correspond à la largeur naturelle : dans chaque phase, il n'existe donc qu'un seul type d'environnement pour les atomes de fer.

III_A - Li₃FeN₂ et Ca₂₁Fe₃N₁₇

D'une façon générale, le diagramme de corrélation (22) (*figure 7*) (déplacement isomérique, effet quadripolaire) montre que ces deux nitrures ternaires se placent dans un domaine où ont été recensés les composés de coordination du fer^{III}, ceci en accord avec les propriétés magnétiques du composé Li₃FeN₂.

1 - Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique mesure la densité des électrons s au noyau, les électrons p et d intervenant indirectement par "effet d'écran" car leur densité de charge au noyau est nulle.

Le diagramme de Walker (23) reporte, pour les configurations électroniques 3 dⁿ 4 s^x, la variation du déplacement isomérique, mesuré par rapport au fer métallique, en fonction de la densité en électron 4s au noyau (*figure 8*).

Nous pouvons ainsi décrire l'état du fer dans les deux nitrures ternaires. Partant de l'hypothèse où le fer est à l'état d'ion ferrique Fe³⁺ à configuration 3 d⁵, le déplacement isomérique mesuré montre en fait une densité élevée en électron 4 s :

9 % pour le fer dans Li₃FeN₂

23 % pour le fer dans Ca₂₁Fe₃N₁₇

La contribution en électron 4 s traduit globalement la délocalisation d'électrons de l'azote sur les orbitales 3d, 4s, 4p du fer et permet une évaluation du "degré de coordination" du fer dans le nitrure ternaire.*

* par "degré de coordination" du métal, nous entendons intensité des liaisons de coordinance établies par ce métal à l'intérieur du cristal.

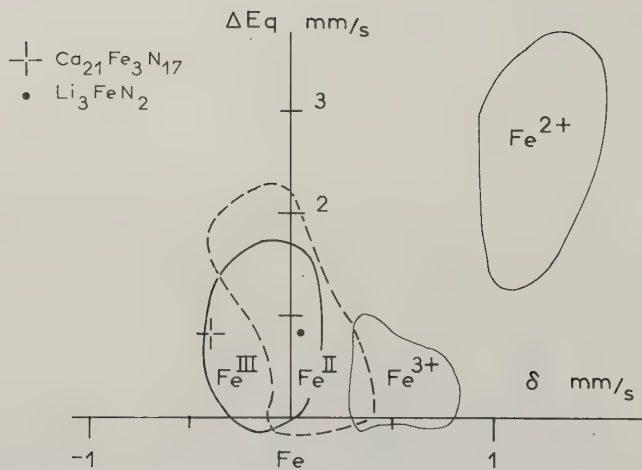


FIGURE 7

Diagramme de corrélation : Déplacement isomérique - Effet quadripolaire

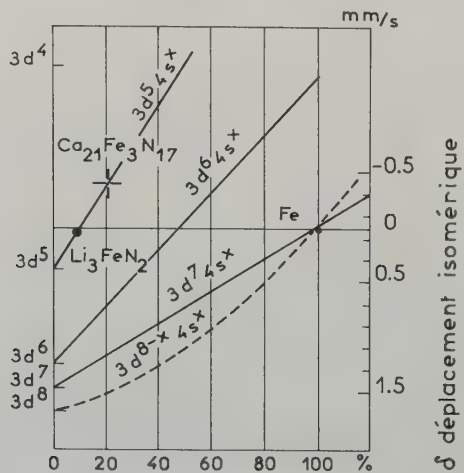


FIGURE 8

Diagramme de WALKER

Ce caractère est très accentué dans le nitrure ternaire de calcium et de fer : $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$.

2 - Effet quadripolaire

La décomposition quadripolaire provient du couplage entre le moment quadripolaire du noyau de fer et le gradient de champ électrique dans la région où se trouve le noyau.

Ce gradient provient de deux sources :

- les électrons des couches incomplètes de l'atome considéré (ici les orbitales 3d)
- les charges des ions voisins

(le gradient dû aux électrons des couches incomplètes non sphériques étant prépondérant).

La valeur importante de l'effet quadripolaire constaté pour le composé Li_3FeN_2 s'accorde :

- pour une faible part avec la distorsion orthorhombique du réseau cristallin
- essentiellement avec la décomposition par le champ cristallin du niveau 3d en un niveau doublet e_g et un niveau triplet t_{2g} d'énergies différentes. Cette décomposition détruit la symétrie sphérique de la couche 3d à moitié pleine.

L'égalité entre les effets quadripolaires mesurés pour Li_3FeN_2 et $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ confirme l'identité de l'état du fer dans ces deux composés.

Nous avons pu associer au caractère partiellement coordonné du fer dans le cristal le fait qu'à l'hydrolyse ces nitrures libèrent une partie de leur azote sous forme moléculaire (24).

Nous appelons azote ammoniacal, l'azote déterminé par dosage de Kjeldahl sur le produit d'hydrolyse.

Nous avons trouvé :

- 92 % d'azote ammoniacal pour Li_3FeN_2

- 90 % d'azote ammoniacal pour $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$

Pour une comparaison avec le caractère partiellement coordonné du fer dans le nitrure, mis en évidence par spectrométrie Mössbauer, il faut ramener la quantité d'azote n'apparaissant pas sous forme ammoniacale à la quantité d'azote affecté au fer dans chaque composé.

	Li_3FeN_2 (Li_3N , FeN)	$\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ ($7\text{Ca}_3\text{N}_2$, 3FeN)
$\frac{\text{Azote}_{\text{total}} - \text{Azote}_{\text{ammoniacal}}}{\text{Azote}_{\text{affecté au fer}}}$	16 %	57 %
Contribution en électron 4s (x)	9 %	23 %

La quantité d'azote n'apparaissant pas sous forme ammoniacale à l'hydrolyse, varie comme la contribution en électron 4s dans la configuration électronique théorique du fer. Ce phénomène traduit bien le "degré de coordination" du fer dans ces deux nitrures ternaires :

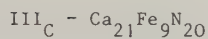
La formation d'azote moléculaire à l'hydrolyse est une caractéristique des nitrures ternaires associant le lithium (ou un alcalino-terreux) à un métal de transition. Elle n'est pas observée notamment avec les nitrures ternaires de lithium et d'un élément de la colonne II_A (LiBeN , LiMgN , LiCaN) (16).

L'extension de cette observation à l'ensemble des nitrures ternaires à caractère ionique, permet une étude de la nature des liaisons métal-azote dans ces composés en l'absence d'une méthode physique d'investigation analogue à la spectrométrie Mössbauer.



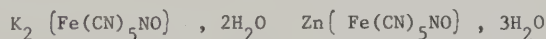
Les valeurs du déplacement isomérique et de l'effet quadripolaire confirment le degré d'oxydation III du fer dans ce composé.

La non connaissance de l'environnement du fer (azote ou azote-oxygène) interdit une corrélation entre la valeur du déplacement isomérique et la proportion d'azote n'apparaissant pas sous la forme ammoniacale à l'hydrolyse.



L'augmentation du déplacement isomérique par rapport à $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ s'explique par le passage du fer à un degré d'oxydation inférieur : 1'électron supplémentaire sur la couche 3d augmente "l'effet d'écran".

Les constantes Mössbauer observées pour ce composé peuvent être rapprochées de celles constatées pour les deux complexes du fer (25) :



$$\left\{ \begin{array}{l} \delta = -0,28 \pm 0,05 \text{ mm/s} \\ \Delta E_q = 1,83 \pm 0,05 \text{ mm/s} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta = -0,29 \pm 0,05 \text{ mm/s} \\ \Delta E_q = 1,93 \pm 0,05 \text{ mm/s} \end{array} \right.$$

Tous deux s'avèrent être diamagnétiques.

CONCLUSION

La spectrométrie Mössbauer a permis de confirmer la nature de composés de coordination des nitrures ternaires de lithium (ou calcium) et fer.

L'intensité des liaisons de coordinance, établies par le fer avec son entourage d'anions nitrures (N^{3-}) a pu être reliée à la proportion d'azote moléculaire formé à l'hydrolyse du nitrure ternaire.

Cette observation peut être étendue à l'ensemble des nitrures ternaires à caractère ionique en utilisant comme critère de coordination la proportion d'azote n'apparaissant pas sous forme ammoniacale.

CHAPITRE IV

REACTIONS DU NITRURE DE CALCIUM AVEC D'AUTRES METAUX

La réactivité du nitrure de calcium sur le fer nous a conduit à remplacer ce dernier par des métaux voisins dans la classification périodique.

Nous avons essayé l'aluminium qui se comporte avec le nitrure de lithium de la même façon que le fer, la réaction conduisant au nitrure ternaire Li_3AlN_2 .

Le zinc a été choisi pour son degré d'oxydation II dans le but de préparer un nitrure ternaire analogue à celui de calcium et de fer divalent.

Enfin, nous avons pris les éléments de la colonne IV_A de la classification périodique :

Chrome

Molybdène

Tungstène

Ces deux derniers métaux donnant des nitrures ternaires avec le strontium et le baryum (19).

IV_A - REACTION AVEC LE ZINC

Par réaction du nitrure de calcium sur le zinc métallique, sous atmosphère d'azote, il se forme un nitrure ternaire. La réaction débute vers

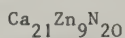
680°C et devient rapide à 730°C. A cette température la réaction est totale en quelques heures.

Dans ces conditions, le zinc a une tension de vapeur relativement grande ($E_b = 770^\circ\text{C}$) et se condense dans les parties froides du réacteur. Aussi, il est nécessaire de partir de mélanges réactionnels comportant un gros excès de zinc (rapport molaire : $\text{Ca}/\text{Zn} \approx 1.3$).

Le produit de réaction comporte toujours de l'oxyde de calcium (3 % en masse) malgré les précautions prises dont notamment la distillation du zinc sous azote.

Ce nitrure ternaire a une couleur rouge-brun, assez voisine de celle du nitrure de calcium cubique. Il subit à froid une hydrolyse vive avec formation de gaz ammoniac (95 % de l'azote du composé) et d'azote moléculaire.

Le dosage chimique des éléments donne les résultats rassemblés dans le tableau suivant. Il conduit à attribuer à ce composé la formule :



Elément : % en masse	Ca	Zn	N
calculé $\text{Ca}_{21}\text{Zn}_9\text{N}_{20}$	49,2	34,4	16,4
trouvé	49,9	33,6	15,1

Le diagramme de poudre de cette phase semble assez différent de celui de la phase analogue $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_9\text{N}_{20}$.

La densité mesurée de ce composé est : $d = 3,35$.

A propos du nitrure de lithium et zinc de formule LiZnN (9), Juza ne signale pas la présence d'azote moléculaire dans la phase gazeuse d'hydrolyse.

Diagramme de poudre de $\text{Ca}_{21}\text{Zn}_9\text{N}_{20}$

N°	Intensité	d (Å)
1	f	6.32
2	m	3.46
3	FF	2.735
4	FF	2.539
5	f	2.356
6	m	2.109
7	f	2.070
8	F	1.792
9	F	1.623
10	f	1.5905
11	F	1.4987
12	m	1.3667

Analyses chimiques : LiZnN

Elément:% en masse	Li	Zn	N
calculé	8,04	75,73	16,23
trouvé	8,4	74,2	15,1

Nous pouvons déduire de ses résultats d'analyses chimiques que la proportion d'azote ammoniacal dans le composé est au moins égale ou supérieure à 95 %.

Phase ternaire	LiZnN (Li_3N , Zn_3N_2)	$\text{Ca}_{21}\text{Zn}_9\text{N}_{20}$ ($7\text{Ca}_3\text{N}_2$, $3\text{Zn}_3\text{N}_2$)
$\frac{\text{NH}_3}{\text{N}_{\text{total}}}$	$\geq 95 \%$	95 %
$\text{N-NH}_3/\text{N (Zn)}$	$\leq 7,5 \%$	16,7 %

Nous notons une augmentation du "degré de coordination" du zinc en passant du nitrure ternaire de lithium et zinc au nitrure ternaire de calcium et zinc.

Cette évolution avait déjà été notée avec le fer dans les nitrures ternaires Li_3FeN_2 et $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$.

Ce phénomène peut être imputé à deux causes :

- 1 - d'une part au caractère très électropositif du lithium
- 2 - d'autre part à la plus grande dilution du métal dans les nitrures ternaires de calcium.

IV_B - REACTIONS AVEC LE MOLYBDENE ET LE TUNGSTENE

Par réaction du nitrure de calcium sur le métal pulvérulent, sous atmosphère d'azote, il se forme un nitrure ternaire. La réaction débute vers 700°C avec le tungstène et vers 800°C avec le molybdène. (à 700°C le molybdène est nitruré sans formation de nitrure ternaire (voir c)).

La formation du nitrure ternaire est lente et la vitesse de réaction augmente très peu avec la température. A 930°C, la réaction nécessite plus de 24 heures avant d'être totale (comportements analogues à celui du fer). On note toutefois la disparition totale du métal.

Le mélange réactionnel gonfle jusqu'à déborder de la nacelle et passe de la teinte initiale rouge-violet à une couleur ocre.

La formule de chaque phase ternaire a été déterminée :

- par analyse radiocristallographique à partir des rapports de synthèse Ca_3N_2 /métal.
- par estimation manométrique de la quantité d'azote fixée au cours de la réaction.

Ces déterminations conduisent à attribuer aux deux nitrures ternaires la

formule :



Elles confirment les résultats de Patterson et Ward (19) qui ont préparé le nitrure ternaire de strontium et rhénium : $\text{Sr}_{27}\text{Re}_5\text{N}_{28}$.

Les deux composés se révèlent diamagnétiques.

Ils présentent une structure cubique analogue à celle du nitrure ternaire précité. Le diagramme de poudre présente des raies assez larges indiquant un mauvais état de cristallisation. Des recuits de plusieurs jours au-dessus de 900°C n'amènent aucun progrès de la cristallisation.

Diagrammes de poudre

h k l	$\text{Sr}_{27}\text{Re}_5\text{N}_{28}$ a = 5.25 Å		$\text{Ca}_{27}\text{Mo}_5\text{N}_{28}$ a = 4.91 Å		$\text{Ca}_{27}\text{W}_5\text{N}_{28}$ a = 4.94 Å	
	d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité
1 1 1	3.03	100	2.83	FF	2.85	FF
2 0 0	2.62	86.5	2.45	F	2.47	F
2 2 0	1.857	63.5	1.736	m	1.747	m
3 1 1	1.582	50.5	1.479	f	1.493	f
2 2 2	1.515	18.7	1.418	ff	1.427	ff

$$\text{Ca}_{27}\text{Mo}_5\text{N}_{28} \quad d \text{ calculé} = 3,44 \quad (Z = \frac{1}{8}) \quad d \text{ mesuré} = 3,3$$

$$\text{Ca}_{27}\text{W}_5\text{N}_{28} \quad d \text{ calculé} = 4,11 \quad (Z = \frac{1}{8}) \quad d \text{ mesuré} = 4,2$$

Les deux nitrures ternaires s'hydrolysent vivement à la température ordinaire avec formation d'ammoniac et d'azote moléculaire.

L'azote ammoniacal correspondant à 87 % de l'azote total pour $\text{Ca}_{27}\text{Mo}_5\text{N}_{28}$ et 90 % pour $\text{Ca}_{27}\text{W}_5\text{N}_{28}$.

R. Juza et J. Haug (14) signalent la formation de faibles quantités d'azote moléculaire à l'hydrolyse des nitrures ternaires de lithium : Li_9MoN_5 et Li_9WN_5 . Le dosage de l'azote ammoniacal pour ces deux phases conduit aux résultats suivants qui peuvent être rapprochés de ceux obtenus avec les nitrures ternaires de calcium.

	Li_9MoN_5	Li_9WN_5	$\text{Ca}_{27}\text{Mo}_5\text{N}_{28}$	$\text{Ca}_{27}\text{W}_5\text{N}_{28}$
$\frac{\text{NH}_3}{\text{N}}$	94 %	93 %	87 %	90 %
$\text{N-NH}_3/\text{N (Me)}$	15 %	17,5 %	35 %	28 %

Nous notons la même évolution constatée avec :

- le fer dans Li_3FeN_2 et $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$
- le zinc dans LiZnN et $\text{Ca}_{21}\text{Zn}_9\text{N}_{20}$ (figure 9)

Nous remarquons toutefois que la plus grande dilution du molybdène (ou tungstène) dans le nitrure ternaire de lithium, n'entraîne pas une augmentation du "degré de coordination" du métal par rapport au nitrure ternaire de calcium.

IV_C - NITRURATION PAR L'AZOTE MOLECULAIRE EN PRESENCE DE NITRURE DE CALCIUM

- le molybdène métallique ne se combine pas directement à l'azote moléculaire quelle que soit la température.

Par contre à 700°C, en présence de nitrure de calcium, le métal pulvérulent fixe lentement l'azote moléculaire jusqu'à donner le nitrure binaire β étudié par Hägg (26).

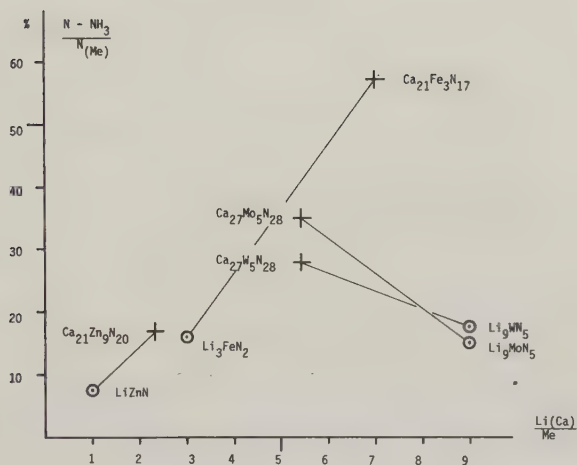


FIGURE 9

Comparaison entre les "degrés de coordination" des métaux de transition dans les nitrures ternaires de lithium et les nitrures ternaires de calcium.

- nitrure interstitiel contenant de l'ordre de 5,4 % en masse d'azote
- réseau tétragonal de paramètres :

$$a = 4,19 \overset{\text{Å}}{\underset{\circ}{\text{Å}}} \quad \frac{c}{a} = 0,95$$

$$c = 3,99 \text{ Å}$$

Le nitrure de calcium est retrouvé non modifié à côté du nitrure de molybdène.

La phase β s'obtient normalement en nitrurant le métal réduit par l'ammoniac entre 600 et 725°C.

- Dans les mêmes conditions, le chrome pulvérulent se nitrure également dès 700°C en donnant le nitrure cubique CrN (29).

La réaction est assez lente et sa vitesse augmente peu avec la température (durée de traitement thermique de l'ordre de 24 heures vers 800°C). Le nitrure de calcium est retrouvé à côté du nitrure de chrome.

Des traitements thermiques à des températures supérieures (jusqu'à 950°C) ne montrent aucune formation de phase ternaire.

Sous atmosphère d'azote, la nitruration du chrome seul n'intervient qu'à des températures supérieures à 1100°C.

La phase cubique CrN s'obtient normalement à 800°C par nitruration du métal pulvérulent par l'ammoniac.

Dans ces deux cas, le nitrure de calcium présente un pouvoir nitrurant comparable à celui de l'ammoniac.

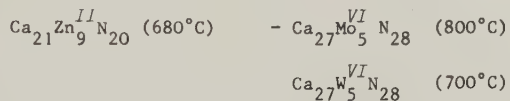
- Sous atmosphère d'azote et en présence de nitrure de calcium, l'aluminium massif se nitrure vivement vers 700°C conduisant au nitrure binaire AlN alors que l'aluminium seul ne réagit avec l'azote qu'à température plus élevée.

Quant à la nitruration du métal par l'ammoniac, elle ne devient notable qu'à des températures supérieures à 1000°C.

La catalyse de nitruration par le nitrure de calcium peut s'expliquer par l'existence intermédiaire d'un nitrure ternaire de calcium et d'aluminium moins stable que le système des deux nitrures binaires.

CONCLUSION

Sous atmosphère d'azote, le nitrure de calcium réagit sur le zinc, le molybdène et le tungstène avec formation de nitrures ternaires :



A l'hydrolyse, l'azote de ces composés apparaît partiellement sous forme moléculaire indiquant une coordination du métal de transition avec son entourage d'anions nitrures (N^{3-}).

En présence de nitrure de calcium, le molybdène, le chrome et l'aluminium fixent l'azote moléculaire dès 700°C sans formation de nitrure ternaire.

La réaction conduit aux nitrures binaires :



CONCLUSIONS

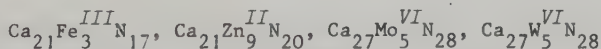
Le nitrure ternaire de lithium et fer Li_3FeN_2 présente une structure orthorhombique pseudo-cubique qui doit dériver de celle de l'oxyde de lithium Li_2O .

Les atomes de fer et de lithium doivent occuper les sites tétraédriques à l'intérieur du réseau cubique à faces centrées idéal constitué par les atomes d'azote.

Les propriétés magnétiques de ce composé montrent l'existence d'un fort champ cristallin au niveau des atomes de fer. L'établissement de liaisons de coordinance entre le fer et son entourage d'anions nitrures (N^{3-}) est confirmé par la spectrométrie Mössbauer.

Le nitrure de calcium présente, vis-à-vis des métaux de transition, une réactivité comparable à celle du nitrure de lithium. La réaction entre le nitrure de calcium et quelques métaux de transition sous atmosphère d'azote conduit à la formation de nitrures ternaires à des températures supérieures (200°C) aux températures de formation des nitrures de lithium correspondants.

Nous avons mis en évidence des nitrures ternaires avec le fer, le zinc, le molybdène et le tungstène pour lesquels nous pouvons proposer les formules suivantes :



Dans ces composés, le métal de transition présente le même degré d'oxydation (en regard de l'azote) que dans les nitrures ternaires de lithium correspondants. Toutefois, avec le fer, nous trouvons un nitrure ternaire inférieur de formule : $\text{Ca}_{21}\text{Fe}^{\text{II}}_9\text{N}_{20}$, où le métal est au degré d'oxydation II.

Appliquée aux nitrures ternaires Li_3FeN_2 et $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$, la spectrométrie Mössbauer a permis de montrer que le fer établit avec son entourage d'anions (N^{3-}) des liaisons de coordinance et que cette coordination se traduit à l'hydrolyse par l'apparition d'azote moléculaire, l'intensité des liaisons de coordinance étant liée directement à la proportion d'azote n'apparaissant pas sous forme ammoniacale.

Cette observation peut être étendue à l'ensemble des nitrures ternaires à caractère ionique en utilisant comme critère de coordination la proportion d'azote n'apparaissant pas sous forme ammoniacale à l'hydrolyse du nitrure ternaire.

La comparaison entre les nitrures ternaires de calcium et les nitrures ternaires de lithium, du même métal de transition au même degré d'oxydation, montre toujours la même évolution :

- le métal de transition présente un "degré de coordination" supérieur dans le nitrure ternaire de calcium.

Il apparaît que :

- dans les nitrures ternaires de lithium, le caractère très électropositif du métal alcalin est prépondérant. Le facteur dilution du métal de transition semble négligeable et l'intensité des liaisons de coordinance reste faible.

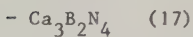
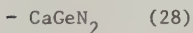
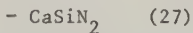
- dans les nitrures ternaires de calcium, l'intensité des liaisons de coordinance est supérieure et semble dépendre essentiellement de la dilution du métal de transition. Plus le métal de transition se trouve dispersé

dans le nitrure, plus les liaisons de coordinance qu'il établit avec son entourage d'anions (N^{3-}) sont fortes.

Dans ses nitrures ternaires, le lithium exalte le caractère ionique du métal auquel il est associé. Ainsi, les nitrures ternaires de lithium et d'un élément non métallique sont à caractère ionique : les phases Li_3BN_2 (17) Li_5SiN_3 , Li_5GeN_3 (11) ne se distinguent pas des autres nitrures ternaires de lithium.

Au contraire, le calcium forme avec certains éléments non métalliques des nitrures ternaires qui se rapprochent par leurs propriétés des nitrures covalents, tel le nitrure de silicium : Si_3N_4 .

C'est le cas notamment des phases :



qui montrent une résistance croissante à l'hydrolyse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. MASDUPUY *Ann. Chim.* 2 (1957) 527
- 2 - L. DUPARC, P. WENGER & C. URFER *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 650
- 3 - W. FRANKENBURGER, L. ANDRUSSOW & F. DURR *Zeit für Elekt.* 34 (1928) 632
- 4 - R. JUZA & F. HUND *Zeit. Anorg. Chem.* 257 (1948) 1
- 5 - H. HUNG-KEI & L.G. SCHAFER *US, 2.* 866. 685, 12, 30 (1958)
- 6 - R.A. BOL'SHAKOV, P.I. FEDEROV *Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenií Tsvetnaya Met.* 2, 4 (1959) 52
- 7 - M. FROMONT *Rev. Chim. Min.* 4 (1967) 447
- 8 - R. JUZA, K. LANGER, K. VON BENDA *Angew. Chem.* 80, 10 (1968) 373
- 9 - R. JUZA & F. HUND *Zeit. Anorg. Chem.* 257 (1948) 1
- 10 - R. JUZA & F. HUND *Zeit. Anorg. Chem.* 257 (1948) 13
- 11 - R. JUZA, H.H. WEBER & E. MEYER-SIMON *Zeit. Anorg. Chem.* 273 (1953) 48
- 12 - R. JUZA, E. ANSCHUTZ & H. PUFF *Angew. Chem.* 71 (1959) 161
- 13 - R. JUZA, W. GIEREN & J. HAUG *Zeit. Anorg. Chem.* 300 (1959) 61
- 14 - R. JUZA & J. HAUG *Zeit. Anorg. Chem.* 309 (1961) 276
- 15 - J. AUBRY, M. FROMONT & R. STREIFF *C.R. Ac.Sc.* 262 C (1966) 1785
- 16 - J-F. BRICE, J-P. MOTTE & R. STREIFF *C.R. Ac.Sc.* 269 C (1969) 910
- 17 - R.C. DE VRIES & J.C. FLEISCHER *Mat. Res. Bull.* 4 (1969) 433
- J. GOUBEAU & W. ANSELMONT *Zeit. Anorg. Chem.* 310 (1961) 248
- 18 - R. JUZA, W. UPHOFF, W. GIEREN *Zeit. Anorg. Chem.* 292 (1957) 71
- 19 - F.K. PATTERSON, R. WARD *Inorganic Chemistry* 5 (1966) 1312
- 20 - J-P. MOTTE & R. STREIFF *C.R. Ac. Sc.* 267 C (1968) 1598
- 21 - G.K. WERTHEIM *Mössbauer Effect, Academic Press* (1964)
- 22 - P.R. BRADY, J.F. DUNCAN, P.R.F. WIGLEY *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)* 12 (1962) 165
- 23 - L.R. WALKER, G.K. WERTHEIM, V. JACCARINO *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 98
- 24 - J-P. MOTTE, R. STREIFF & C. JANOT *C.R. Ac. Sc.* 268 C (1969) 1185
- 25 - P.R. BRADY, J.F. DUNCAN & K.F. MOK *Proc. Roy. Soc. A* 287 (1965) 343
- 26 - G. HÄGG *Zeit. Phys. Chem. B* 7 (1930) 339
- 27 - Y. LAURENT *Rev. Chim. Min.* 5 (1968) 1019
- 28 - J. GUYADER & J. LANG *Rev. Chim. Min.* 4 (1967) 937
- 29 - R. BLIX *Z. Phys. Chem. B* 3 (1929) 229

ANNEXES

1 - METHODES D'ETUDE

Compte-tenu de la très grande réactivité du nitrure de lithium et du nitrure de calcium avec la vapeur d'eau et l'oxygène, toutes les manipulations des produits sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon soigneusement desséché.

Pour éviter des traces d'oxydation des produits, nous effectuons un vide poussé dans l'enceinte réactionnelle avant admission de l'azote et nous utilisons de l'azote très pur obtenu par décomposition thermique d'azoture de sodium.

Nous opérons avec :

- des mélanges réactionnels : nitrure de calcium (ou lithium),
métal de transition, correspondant à des quantités de l'ordre de 1 à 2 g.

Les nacelles métalliques utilisées sont faites à partir de plaques d'épaisseur 0,1 mm :

- en fer (de zone fondue) avec les mélanges : nitrure binaire , fer
- en cobalt avec les mélanges : nitrure binaire , cobalt
- en nickel avec les mélanges : nitrure binaire , nickel
- en molybdène dans tous les autres cas.

Ce métal s'avère le plus résistant à l'action des nitrures de lithium et de calcium.

R Streiff Rev. Chim. Min. 4 (1967) 707

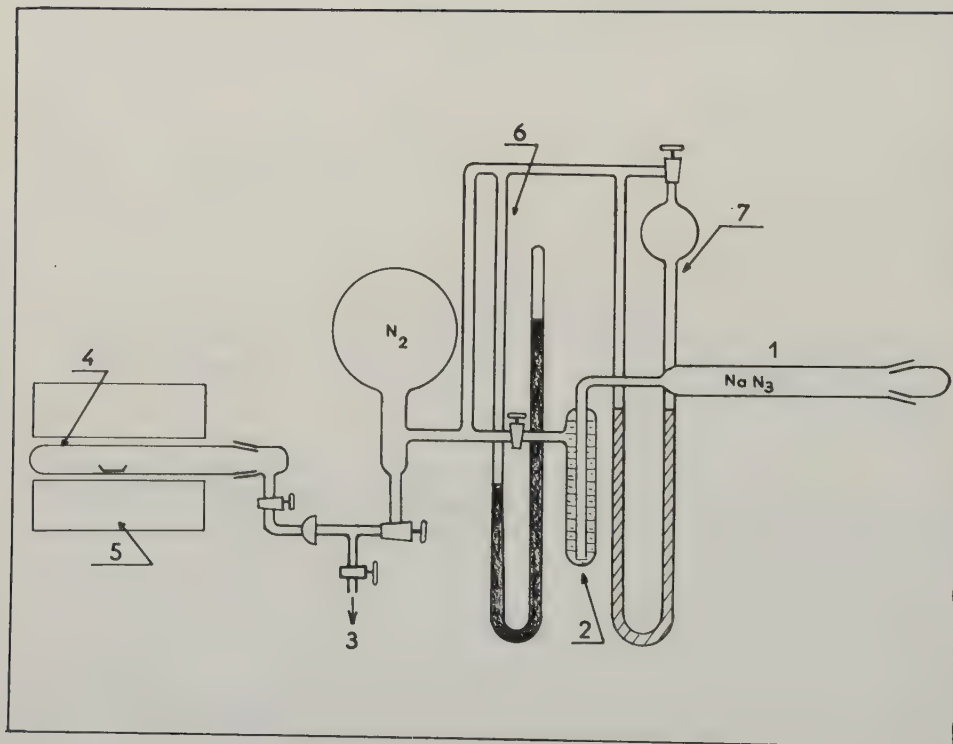


FIGURE 10

Schéma de l'appareillage

- 1 - Générateur d'azote
- 2 - Piège à sodium
- 3 - Station de vide
- 4 - Réacteur en silice
- 5 - Four
- 6 - Manomètre à mercure
- 7 - Manomètre différentiel (dibutyl phthalate)

Evaluation manométrique des prises d'azote

Les pressions d'azote sont mesurées en hauteur de mercure à la température ambiante avant et après réaction.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous la température de synthèse et le rapport entre la chute de pression en millimètres de mercure et la quantité de métal combiné en millimoles.

(le volume intérieur de l'appareil de synthèse étant de 1,4 litre).

	T°C	$\frac{\Delta P}{Me_{\text{combiné}}}$
Ca_3N_2 - Co	900	1,4
Ca_3N_2 - Ni	900	1,4
Ca_3N_2 - Zn	700	3,9
Ca_3N_2 - Fe	900	4,2
Ca_3N_2 - Mo (W)	920	10
Li_3N - Fe	600	4,4
Li_3N - Mo (W)	680	12

La quantité d'azote fixée par le métal au cours d'une synthèse ne peut être déterminée avec une précision suffisante par suite des réactions aux parois du réacteur (voir chapitre II).

Toutefois, le tableau précédent permet une comparaison entre les prises d'azote des différents métaux. La comparaison est d'autant plus significative que les métaux réagissent à la même température, les réactions aux parois du réacteur étant alors pratiquement équivalentes.

Radiocristallographie

L'étude radiocristallographique des produits est faite par enregistrement photographique du spectre de diffraction en montage Seeman-Bohlin. L'échantillon pulvérulent est placé entre deux papiers adhésifs transparents collés en regard. Il résiste ainsi à l'humidité atmosphérique le temps de l'impression du film photographique (1 heure).

L'intensité des raies de diffraction du nitrure ternaire de lithium et fer Li_3FeN_2 a été mesurée à l'aide d'un diffractomètre à compteur, montage en réflexion, au travers d'une fenêtre en béryllium d'épaisseur 0,1 mm, isolant le nitrure très hygroscopique de l'atmosphère.

Pycnométrie

La détermination des densités a été faite en utilisant le phtalate dibutyle ($d^{20^\circ} = 1,043$) comme liquide pycnométrique.

Analyses chimiques

CALCIUM

Il est dosé par complexométrie (EDTA) en milieu tampon pH 12.5 avec la calceïne pour indicateur de virage. Le fer gênant est extrait auparavant à l'hexone (methyl-isobutylcétone) en milieu chlorhydrique 6N.

FER

Le fer est dosé sous forme de Fe^{II} par la méthode classique d'oxydation par le bichromate.

ZINC

Il est dosé par complexométrie (EDTA) en présence du calcium.
Milieu tampon pH 5. Indicateur de virage : xylénol orange.

Le calcium en présence de zinc est dosé de la même façon en milieu tampon pH : 12.5 avec la calceïne comme indicateur de virage.

COBALT

Nous avons utilisé une méthode de dosage des ions Co^{II} par les sels cériques en présence d'O.phénanthroline comme complexant des ions Co^{III} , l'indicateur de virage étant l'O.phénanthroline ferreuse (*).

NICKEL

Il est dosé par la méthode gravimétrique avec la diméthylglyoxime comme complexant des ions Ni^{II} .

2 - REACTIONS DU NITRURE DE CALCIUM AVEC LE COBALT ET LE NICKEL

W. Sachsze et R. Juza (**) ont étudié l'action du nitrure de lithium sur le cobalt, le nickel et le cuivre. Ils obtiennent des solutions solides du type $(\text{Li}_{3-x}\text{Me}_x)\text{N}$, dans lesquelles le métal de transition au degré d'oxydation + 1, substitue partiellement le lithium.

Les solutions solides les plus riches en métal de transition atteignent la composition :

$(\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5})\text{N}$ avec le cobalt

$(\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{0.6})\text{N}$ avec le nickel

$(\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3})\text{N}$ avec le cuivre

* L. Florant-Daltroff Bull. Soc. Chim. 10 (1963) 2114

** W. Sachsze & R. Juza Zeit. Anorg. Chem. 259 (1949) 278

La phase ternaire conserve la symétrie hexagonale du nitrure de lithium. La substitution des atomes de lithium par les atomes du métal de transition s'accompagne d'une contraction de la maille hexagonale.

Nous avons abordé une étude des réactions entre le nitrure de calcium et le cobalt ainsi qu'entre le nitrure de calcium et le nickel.

- A partir de 800°C et en présence de nitrure de calcium, le métal pulvérulent fixe l'azote moléculaire. La réaction conduit à une phase ternaire.

Comme avec le fer, la réaction est lente et sa vitesse croît assez peu avec la température. Par ailleurs, il reste toujours du métal résiduel quel que soit le mélange réactionnel initial.

- La prise d'azote est très faible et l'évaluation manométrique conduit à attribuer le degré d'oxydation + 1 au métal de transition dans la phase ternaire (voir annexe 1).

Les deux phases ternaires sont de couleur sombre : noire avec le nickel, d'une couleur plus voisine de celle du nitrure de calcium avec le cobalt.

Elles s'hydrolysent totalement à la température ordinaire avec formation d'ammoniac et d'azote moléculaire.

- Le rapport (calcium/métal) dans la phase ternaire, déduit des dosages chimiques, est de l'ordre de :

3,5 avec le cobalt

2 avec le nickel

Les résultats d'analyses chimiques sont rassemblés dans le tableau ci-après :

(% en masse)	Calcium	Cobalt (nickel)	Azote
calculé pour $7 \text{ Ca}_3\text{N}_2, 2\text{Co}_3\text{N}$	59.20	25.03	15.77
trouvé	59 *	24.7	14.9
calculé pour $2 \text{ Ca}_3\text{N}_2, \text{Ni}_3\text{N}$	49.40	36.23	14.37
trouvé	50.6 *	34.8	12.2

* valeur obtenue par différence

- Le diagramme de poudre de chacune de ces deux phases ternaires présente, à côté d'un système de raies bien défini, d'autres raies de moindre intensité qui apparaissent ou disparaissent selon des conditions de réaction que nous n'avons pu préciser.

Nous donnons, pour chaque phase, le diagramme de poudre limité aux raies invariables.

Avec cette restriction, le spectre de diffraction de la phase ternaire avec le cobalt (composition voisine de : $7\text{Ca}_3\text{N}_2, 2\text{Co}_3\text{N}$) peut être indexé à partir d'une maille tétragonale de paramètres :

$$\begin{aligned}
 a &= 11.42 \text{ \AA} & (\text{Ca}_3\text{N}_2 : a &= 11.47 \text{ \AA}) \\
 c &= 12.10 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

La densité calculée pour cette maille ($Z = 2$) est $d = 2,99$;
la densité mesurée est : $d = 3,07$

N° Raie	Intensité	h k l	d _{exp.} (Å)	d _{calc.} (Å)
1	ff	0 0 2	6.04	6.050
2	m	2 0 0	5.71	5.710
3	f	1 1 2	4.86	4.842
4	-	2 2 0	4.05	4.038
5	-	3 1 1	3.465	3.460
6	m	3 1 2	3.100	3.101
7	f	0 0 4	3.035	3.025
8	FF	3 3 0-3 1 3	2.694	2.692 - 2.690
9	F	4 2 0	2.557	2.554
10	m	4 2 1	2.500	2.499
11	F	4 4 0-0 0 6	2.019	2.019 - 2.017
12	ff	1 1 6	1.955	1.957
13	m	6 0 0	1.904	1.903
14	-	6 2 0	1.806	1.806
15	ff	6 2 1	1.7867	1.786
16	m		1.7590	
17	f		1.5836	
18	-		1.5620	
19	ff		1.4483	
20	f		1.4293	
21	-		1.4065	
22	-		1.3857	

De la même façon le spectre de diffraction de la phase ternaire avec le nickel (composition voisine de : $2\text{Ca}_3\text{N}_2$, Ni_3N) peut être indexé à partir d'une maille tétragonale de paramètres :

$$a = 7.15 \text{ Å}$$

$$c = 7.00 \text{ Å}$$

La densité calculée pour cette maille est : $d = 3.38$ ($Z = \frac{3}{2}$).

La densité mesurée est $d = 3,4$

N° Raie	Intensité	h k l	d _{exp.} (Å)	d _{calc.} (Å)
1	f	2 0 0	3.57	3.575
2	m	0 0 2	3.51	3.500
3	m	2 0 1	3.185	3.184
4	F	1 1 2	2.865	2.878
5	F	2 2 0	2.53	2.528
6	FF	2 0 2	2.50	2.501
7	F	4 0 0	1.789	1.7875
8	m	0 0 4	1.750	1.7500
9	f	4 0 2	1.5896	1.5919
10	F	4 2 2	1.4556	1.4542
11	m	2 2 4	1.4390	1.4389

Cette dernière partie de notre travail est incomplète et demanderait à être poursuivie. Nous n'en retiendrons que la réactivité du nitrure de calcium avec le cobalt et le nickel conduisant à la formation de phases ternaires.

3 - TABLEAU DES RAYONS IONIQUES

(Handbook of Chemistry and Physics) 47ème édition 1966-1967

	Li ⁺ : 0,68 Å	
	Cu ⁺ : 0,96 Å (Ni ⁺ - Co ⁺)	
	Be ²⁺ : 0,35 Å	
	Mg ²⁺ : 0,66 Å	
	Ca ²⁺ : 0,99 Å	
	Zn ²⁺ : 0,74 Å	
	B ³⁺ : 0,23 Å	
	Al ³⁺ : 0,51 Å	
	Ga ³⁺ : 0,62 Å	
	Fe ³⁺ : 0,64 Å	Fe ²⁺ : 0,74 Å
O ²⁻ : 1,32 Å	Si ⁴ : 0,42 Å	
N ³⁻ : 1,71 Å	Ge ⁴⁺ : 0,53 Å	
	Ti ⁴⁺ : 0,68 Å	
	Mn ⁵⁺ : 0,55 Å	
	V ⁵⁺ : 0,59 Å	
	Nb ⁵⁺ : 0,69 Å	
	Ta ⁵⁺ : 0,68 Å	
	Cr ⁶⁺ : 0,52 Å	
	Mo ⁶⁺ : 0,62 Å	
	W ⁶⁺ : 0,62 Å	
	Re ⁶⁺ : (0,64 Å)	Re ⁴⁺ : 0,72 Å
	Os ⁶⁺ : 0,69 Å	Os ⁴⁺ : 0,88 Å

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - <u>ETUDE DE Li_3FeN_2</u>	3
I _A - <u>Structure cristallographique</u>	4
I _B - <u>Propriétés magnétiques</u>	8
I _C - <u>Réaction avec l'oxyde de lithium</u>	13
CHAPITRE II - <u>REACTIONS DU NITRURE DE CALCIUM SUR LE FER METALLIQUE</u> ..	17
II _A - <u>Synthèse de $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$</u>	17
II _B - <u>Réaction de $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ sur le fer</u>	21
CHAPITRE III - <u>ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER DES NITRURES TERNAI-</u>	
<u>NAIRES DE LITHIUM ET FER ET DE CALCIUM ET FER</u>	25
III _A - <u>Li_3FeN_2 et $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$</u>	27
1 - Déplacement isomérique	27
2 - Effet quadripolaire	29
III _B - <u>$\text{Li}_{11}\text{Fe}_2\text{N}_5\text{O}$</u>	31
III _C - <u>$\text{Ca}_{21}\text{Fe}_9\text{N}_{20}$</u>	31
CHAPITRE IV - <u>REACTIONS DU NITRURE DE CALCIUM AVEC D'AUTRES METAUX</u> ...	33
IV _A - <u>Réaction avec le zinc</u>	33
IV _B - <u>Réactions avec le molybdène et le tungstène</u>	36

IV _C - <u>Nitruration par l'azote moléculaire en présence</u> <u>de nitrure de calcium</u>	38
- Molybdène	38
- Chrome	39
- Aluminium	40

<u>CONCLUSIONS</u>	43
--------------------------	----

<u>ANNEXES</u>	A ₁
----------------------	----------------

1 <u>Méthodes d'étude</u>	A ₁
2 <u>Réactions du nitrure de calcium avec le cobalt et le</u> <u>le nickel</u>	A ₂
3 <u>Tableau des rayons ioniques</u>	A ₉

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	
----------------------	--

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

RESONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE DE L'AZOTE.
APPLICATIONS EN CHIMIE MINERALE.

NOM DE L'ETUDIANT : MOTTE Jean Pierre

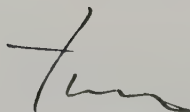
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 11 Février 1970

Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J. Aubry', written in a cursive style.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 12 Février 1970 au Service
de Documentation du Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide associé au CNRS sous n° 26
Parc de Saurupt - NANCY

Dépôt légal n° 8 Faculté des Sciences, Editeur

1er trimestre 1970

